

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. Juni 2001 (07.06.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/40338 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 290/06,
220/28, 2/06, C04B 24/26

[DE/DE]; Brucknerstrasse 25, 67304 Eisenberg (DE).
BÜCHNER, Karl-Heinz [DE/DE]; Kirchfeldring 14a,
68804 Altlußheim (DE). **PERNER, Johannes** [DE/DE];
Ginsterweg 4, 67434 Neustadt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/11579

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. November 2000 (21.11.2000)

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): JP, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
199 58 447.8 3. Dezember 1999 (03.12.1999) DE

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KRONER, Matthias**

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING WATER-SOLUBLE POLYMERS CONTAINING POLYALKENE GLYCOL ETHER
SIDE CHAINS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON WASSERLÖSLICHEN POLYMERISATEN, DIE POLYALKY-
LENGLYKOLETHER-SEITENKETTEN ENTHALTEN

(57) Abstract: A method for producing water-soluble polymers containing polyalkene glycol ether side chains and molar masses of 15 000 16 000, by solution polymerization of esters of ethylenically unsaturated carboxylic acids and unilaterally end-group terminated polyalkene glycolene, optionally together with other monomers in at least one hydrocarbon having a concentration of monomers of 70-95 wt. % in the presence of polymer initiators forming radicals and optionally polymerization modifiers at temperatures of up to 200 °C, and by the removal of the solvent used for solution polymerization and dissolution of the polymer in water in solutions of 50-80 wt. %, wherein polymers containing acid groups are optionally neutralized.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Polymerisaten, die Polyalkylenglykolether-Seitenketten enthalten und Molmassen von 15 000 bis 65 000 haben, durch Lösungspolymerisation von Estern aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und einseitig endgruppenverschlossenen Polyalkylenglykolen gegebenenfalls zusammen mit anderen Monomeren in mindestens einem Kohlenwasserstoff bei Monomerkonzentrationen von 70 bis 95 Gew.-% in Gegenwart von Radikale bildenden Polymerisationsinitiatoren und gegebenenfalls Polymerisationsreglern bei Temperaturen bis zu 200 °C, Entfernen des bei der Lösungspolymerisation verwendeten Lösemittels und Lösen der Polymerisate in Wasser zu 50 bis 80 gew.-%igen Lösungen, wobei man Säuregruppen enthaltende Polymerisate gegebenenfalls neutralisiert.

WO 01/40338 A1

Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Polymerisaten, die Polyalkylenglykolether-Seitenketten enthalten

5 Beschreibung

- Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Polymerisaten, die Polyalkylenglykolether-Seitenketten enthalten und Molmassen von 15.000 bis 60.000 haben, durch
- 10 Lösungspolymerisation von Estern aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und einseitig endgruppenverschlossenen Polyalkylenglykolen, gegebenenfalls zusammen mit anderen Monomeren in mindestens einem Kohlenwasserstoff, in Gegenwart von Radikale bildenden Polymerisationsinitiatoren und gegebenenfalls Poly-
- 15 merisationsreglern bei Temperaturen bis zu 200°C, Entfernen des Lösemittels nach der Polymerisation und Lösen der Polymerisate in Wasser zu 50 bis 80 gew.-%igen Lösungen, wobei man Säuregruppen enthaltende Polymerisate gegebenenfalls neutralisiert.
- 20 In der DE-A-19 653 524 wird die Herstellung von Copolymerisaten aus Methylpolyethylenglykolmethacrylaten und Methacrylsäure durch Polymerisieren in wäßrigen Medium mit wasserlöslichen Initiatoren und wasserlöslichen Reglern beschrieben. Die Konzentrationen bei der Polymerisation betragen ca. 20 Gew.-%. Erhöht man die Fest-
- 25 stoffkonzentration bei der Polymerisation, so bilden sich Polymerisate mit einer sehr hohen Uneinheitlichkeit und einem großen Anteil an hochmolekularen Polymeren. Solche Produkte sind als Dispergiermittel unwirksam.
- 30 Ester aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und einseitig endgruppenverschlossenen Polyalkylenglykolen können auch durch Substanzpolymerisation oder durch Lösungspolymerisation in einem aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoff hergestellt werden, vgl. EP-A-753 488. Das Polymerisieren in wäßrigem Medium,
- 35 wobei man etwa 25 %ige wäßrige Polymerlösungen erhält, ist jedoch bevorzugt, weil dabei besonders wirksame Dispergiermittel entstehen, die Polyalkylenglykolether-Seitenketten enthalten. Führt man die Polymerisation der Ester aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und einseitig endgruppenverschlossenen Polyalkylen-
- 40 glykole in hoher Konzentration, z.B. bei Konzentrationen von mehr als 50 Gew.-% durch, so erhält man nur schlecht als Dispergiermittel wirksame Produkte.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein

45 Verfahren zur Herstellung von hochkonzentrierten aber noch gut fließfähigen wäßrigen Lösungen von wasserlöslichen Polymerisaten, die Polyalkylenglykolether-Seitenketten enthalten und die als

Dispergiermittel für feinteilige anorganische Stoffe wirksam sind, zur Verfügung zu stellen.

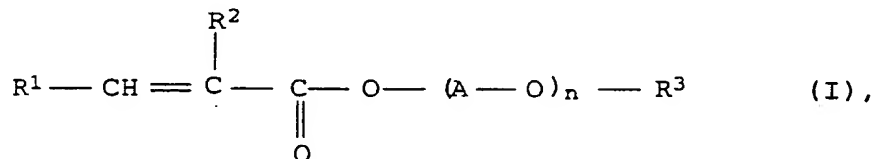
Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur
 5 Herstellung von wasserlöslichen Polymerisaten, die Polyalkylen-
 glykoether-Seitenketten enthalten und Molmassen von 15.000 bis
 65.000 haben, durch Lösungspolymerisation von Estern aus
 ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und einseitig endgruppen-
 verschlossenen Polyalkylenglykolen, gegebenenfalls zusammen mit
 10 anderen Monomeren in mindestens einem Kohlenwasserstoff in Gegen-
 wart von Radikale bildenden Polymerisationsinitiatoren und gege-
 benenfalls Polymerisationsreglern bei Temperaturen bis zu 200°C,
 Entfernen des Lösemittels nach der Polymerisation und Lösen der
 Polymerisate in Wasser zu 50 bis 80 gew.-%igen Lösungen, wobei
 15 man Säuregruppen enthaltende Polymerisate gegebenenfalls
 neutralisiert, wenn die Konzentration der Monomeren in den
 Kohlenwasserstoffen 70 bis 95 Gew.-% beträgt. Vorzugsweise wird
 die Polymerisation bei einer Konzentration der Monomeren von 80
 bis 90 Gew.-% durchgeführt.

20

Vorzugsweise copolymerisiert man

(a) Ester der Formel

25



30

in der

R^1, R^2 gleich oder verschieden sind und H oder CH_3 bedeuten

35

A eine Alkylengruppe mit 2 bis 4 C-Atomen oder
 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ist,

R^3 für C_1 - bis C_{50} -Alkyl oder C_1 - bis C_{18} -Alkylphenyl
 steht und

40

n eine Zahl von 2 bis 300 ist,

mit

45

- (b) mindestens einer monoethylenisch ungesättigten Carbonsäure oder deren Salzen. Die Monomeren (a) und (b) werden meistens im Gewichtsverhältnis 98 : 2 bis 2 : 98 copolymerisiert.

5 Besonders bevorzugt ist die Copolymerisation von

- (a) Acrylsäure- oder Methacrylsäureester von einseitig mit C1- bis C4-Alkyl endgruppenverschlossenen Polyalkylenglykolen mit Molmassen von 200 bis 10.000

10

mit

- (b) Acrylsäure und/oder Methacrylsäure.

15 Besonders wirksame Dispergiermittel erhält man, wenn man

- (a) Ester aus Methacrylsäure und Methylpolyethylenglykol mit Molmassen von 350 bis 10.000

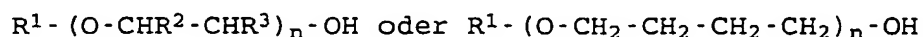
20 mit

- (b) Methacrylsäure copolymerisiert.

Die Copolymerisation erfolgt nach einer bevorzugten Ausführungs-
25 form des erfindungsgemäßen Verfahrens in Gegenwart von 0,1 bis 10 Gew.-% eines Polymerisationsreglers. Als Polymerisationsregler eignen sich z.B. Natriumhydrogensulfit, Natriumdisulfit, Natriumthiosulfat, Natriumhypophosphit, phosphorige Säure, 2-Mercaptoethanol, Dodecylmercaptan, Mercaptopropionsäure, Mercaptoessigsäure, Alkalimetallsalze der genannten Säuren oder Mischungen der
30 Polymerisationsregler.

Als Alkylpolyalkylenglykole können z.B. Verbindungen der allgemeinen Formel

35



verwendet werden, wobei

40 R^1 = C₁- bis C₅₀-Alkyl

R^2, R^3 = H, Methyl oder Ethyl

n = 2 bis 300 ist.

45

Das Molgewicht der Alkylpolyalkylenglykole kann bis zu 10.000 betragen, bevorzugt ist ein Molgewicht von 200 bis 2.000. Dies entspricht bis zu 230, bevorzugt 3 bis 40 Alkylenoxideinheiten pro Molekül.

5

Beispiele für Alkylpolyalkylenglykole sind Methylpolyethylenglykole mit Molgewichten von 350, 500, 750, 1000, 1500, 2000, 4000 und 10.000.

10 Die Alkylpolyalkylenglykole können auch Propylenoxid- oder Butylenoxid-Einheiten in Kombination mit Ethylenoxid-Einheiten enthalten. Die Alkylenoxideinheiten können blockweise oder statistisch angeordnet sein.

15 Beispiele hierfür sind Methylpolyalkylenglykole, die durch Anlagerung von 5 Mol Ethylenoxid und 1 Mol Propylenoxid, 5 Mol Ethylenoxid und 3 Mol Propylenoxid, 5 Mol Ethylenoxid und 10 Mol Propylenoxid und 10 Mol Ethylenoxid und 1 Mol Propylenoxid, 10 Mol Ethylenoxid und 3 Mol Propylenoxid, 10 Mol Ethylenoxid und 20 Mol Propylenoxid, 20 Mol Ethylenoxid und 1 Mol Propylenoxid, 20 Mol Ethylenoxid und 3 Mol Propylenoxid, 20 Mol Ethylenoxid und 10 Mol Propylenoxid, 25 Mol Ethylenoxid und 1 Mol Propylenoxid, 25 Mol Ethylenoxid und 3 Mol Propylenoxid und 25 Mol Ethylenoxid und 10 Mol Propylenoxid an jeweils 1 Mol Methanol erhältlich
25 sind.

Als einseitig endgruppenverschlossene Polyalkylenglykole kann man auch Polytetrahydrofurane mit Molmassen von z.B. 200 bis 10.000 einsetzen, die als Endgruppe eine C₁- bis C₄-Alkylgruppe tragen.

30

Als ungesättigte Carbonsäuren werden bevorzugt Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure und Maleinsäureanhydrid eingesetzt.

Die Herstellung von Estern aus Alkylpolyalkylenglykolen und ungesättigten Carbonsäuren kann beispielsweise durch sauer katalysierte Veresterung von ungesättigten Carbonsäuren mit Alkylpolyalkylenglykolen nach allen bekannten Verfahren erfolgen. Das Reaktionswasser kann in der Mischung verbleiben oder aus der Reaktionsmischung entfernt werden, indem man es z.B. mit einem
40 Schleppmittel azeotrop abdestilliert. So kann der Umsatz der Alkoholkomponente bis zu 100 % betragen, vgl. EP-A-0 884 290.

Bei der Veresterung kann das molare Verhältnis von Carbonsäure zu Alkylpolyalkylenglykol z.B. 10:1 bis zu 1:1 betragen.

45

- Als Schleppmittel kommen alle organischen Lösemittel mit einem Siedepunkt zwischen 50 und 300°C in Frage. Der Anteil an Schleppmittel beträgt beispielsweise 5 bis 20 Gew-%, bezogen auf die Summe aus Carbonsäure und Alkoholkomponente. Beispiele für
- 5 Schleppmittel sind n-Paraffine wie Hexan, Decan, Undecan, Dodecan, Octadecan, Iso-Paraffine wie Isooctan, Isononan, Isodecan, Isododecan, Isohexadecan, Isooctadecan, Cycloparaffine wie Cyclohexan, Methylcyclohexan, Dimethylcyclohexan, Aromaten wie Benzol, Toluol, o-, m- und p-Xylol, Xylolgemische, Trimethylbenzol, Tetramethylbenzol, Mesitylen, Ethylbenzol, Isopropylbenzol, n-Butylbenzol, Isobutylbenzol. Bevorzugt sind Cyclohexan, Toluol, Xylolgemische und o-Xylol. Besonders bevorzugt ist Cyclohexan, Methylcyclohexan, Toluol und Xylol.
- 10
- 15 Es können auch technische Mischungen aus verschiedenen Schleppmitteln verwendet werden. Solche Mischungen bewirken oft einen Siedebereich. Solche Mischungen werden auch als Spezialbenzine, Petroleumbenzin, Siedegrenzenbenzine, Naphtha oder Petroletherfraktionen bezeichnet. Solche Mischungen fallen oft als Raffineriefraktion an. Sie können durch Oligomerisierungen und Hydrierungen gezielt aus Steamcracker-Olefinen hergestellt werden.
- 20

Beispiele für solche Siedegrenzenbenzine sind z.B. Benzine mit den Siedebereichen zwischen 90°C und 100°C, zwischen 100°C und 140°C oder zwischen 140°C und 160°C. Es handelt sich meist um Alkangemische. Die Fraktionen können je nach Herkunft rein n-aliphatische, isoaliphatische, aliphatisch-aromatische oder rein aromatische Bestandteile enthalten.

25

- 30 Als Schleppmittel sind alle Kohlenwasserstoffe bzw. Kohlenwasserstoffgemische geeignet. Eine Übersicht zu den technisch zugänglichen Kohlenwasserstoffgemischen ist bspw. zu finden in Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 1995, Vol. 13, Seiten 744 ff, Kapitel Hydrocarbons oder ebenda Vol. 12, Seiten 126 ff, Kapitel Fuels und Vol. 12, Seiten 341 ff. Kapitel Gasoline. Eine weitere Übersicht über Kohlenwasserstoffgemische findet sich in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1989 Vol. A 13, Seiten 227-281 im Kapitel Hydrocarbons, sowie ebenda in Vol. A 16, Seiten 719-755 in Kapitel Motor Fuels.
- 35

40 Die Schleppmittel bilden zusammen mit Wasser ein azeotropes Gemisch, das in der Regel einen Siedepunkt unter dem des niedriger siedenden Bestandteiles besitzt. Die Siedepunkte der azeotropen Gemische liegen z.B. besonders bevorzugt zwischen 70°C und 130°C.

45

Die Herstellung der Ester kann auch durch alkalisch katalysierte Umesterung von ungesättigten Carbonsäureestern mit Alkylpolyalkylenglykolen durchgeführt werden, vgl. WO-A-97/26293.

- 5 Die Herstellung von Alkylenglykolmonomethacrylaten oder -acrylaten kann bspw. auch gemäß WO-A-99/10407 durch Alkoxylierung von Acrylsäure, Methacrylsäure, Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat oder Hydroxypropylacrylat mittels Komplex gebundenen Cyaniden als Katalysatoren
10 erfolgen.

- Als Initiatoren für die Polymerisation werden im Polymerisationsmedium lösliche Initiatoren verwendet. Beispiele sind organische Peroxide und Azoinitiatoren, wie bspw. Diacylperoxide, Peroxydicarbonate, Dialkylperoxide, Peroxyester, Diperoxyester, Peroxyketale, Hydroperoxide, 1,2-Diphenylalkane und Wasserstoffperoxid. Es können auch wasserlösliche Initiatoren verwendet werden. Beispiele sind Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxodisulfat. Sie werden als wäßrige Lösung eingesetzt. Der Anteil an Wasser
20 bezogen auf die Reaktionsmischung soll nicht mehr als 20 Gew.-% betragen. Vorzugsweise liegt der Wasseranteil unter 10 Gew.-%.

- Die erfindungsgemäße Polymerisation wird als Lösungspolymerisation in mindestens einem Kohlenwasserstoff durchgeführt.
25 Beispiele für Kohlenwasserstoffe sind alle obengenannten Schleppmittel. Vorzugsweise verwendet man das bei der Veresterung eingesetzte Schleppmittel als Lösemittel bei der Lösungspolymerisation. Bevorzugt verwendete Lösemittel für die Lösungspolymerisation sind Toluol, Xylol, Cyclohexanon, Methylcyclohexen und
30 Mischungen aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit Siedepunkten von 70 bis 160°C unter Normaldruck. Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise so durchgeführt, daß man eine Mischung aus Alkylpolyalkylenglykolester und ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und gleichzeitig Initiatoren und Regler bei 60 bis 200°C,
35 bevorzugt bei 70 bis 150°C innerhalb von 1 bis 20 Stunden in einen Reaktor dosiert, in dem die Polymerisation stattfindet. Üblicherweise wird mit Stickstoff inertisiert. Nach Beendigung der Zudosierungen wird noch für 1 bis 5 Stunden nachpolymerisiert. Dann entfernt man flüchtige Anteile durch Destillation und verdünnt
40 das Polymer mit Wasser auf Gebrauchskonzentration. Man kann jedoch auch zunächst die erforderliche Menge an Wasser zufügen, um 50 bis 80 gew.-%ige wäßrige Polymerlösungen herzustellen, und dann die bei der Lösungspolymerisation verwendeten Lösemittel azeotrop aus dem Gemisch abdestillieren. Ebenso ist es möglich,
45 im Anschluß an die Polymerisation zunächst nur einen Teil des bei der Lösungspolymerisation eingesetzten Lösemittels abzudestil-

lieren, dann Wasser zuzugeben und den Rest der Lösemittel azeotrop abzudestillieren.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, Polymerisate mit einem Molmassenbereich von 15.000 bis 65.000 in Form von 70 bis 95 gew.-%igen Lösungen in Kohlenwasserstoffen herzustellen. Das ist in der Technik von Vorteil, um eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute von Reaktoren zu ermöglichen. Der Anteil an organischen Lösemitteln kann während der Polymerisation bis zu 30 Gew.-% betragen. Die mindestens 80 gew.-%igen Polymerisatlösungen sind bei Temperaturen über 60°C gut fließfähig und rührbar. Da sie unter 50°C eine hohe Viskosität besitzen, werden sie durch Verdünnen mit Wasser auf die Gebrauchskonzentration verdünnt, wobei man die organischen Lösemittel vor, während oder nach der Zugabe von Wasser aus der Mischung abdestilliert. Die so erhältlichen Lösungen sind dann bei Umgebungstemperatur gut zu handhaben. Die Gebrauchskonzentration der wäßrigen Lösung beträgt bevorzugt 50 bis 80 Gew.-%. Die wäßrigen 50 bis 80 gew.-%igen Polymerlösungen sind gut fließfähig, gießbar und pumpbar. Die Viskositäten liegen zwischen 500 mPas und 10.000 mPas. Ein weiterer Vorteil gegenüber dem Stand der Technik ist, daß die Polymerlösungen frei von Fremdionen sind, bspw. kein Natriumsulfat enthalten. Die Molmassen M_w der Polymerisate betragen 15.000 bis 65.000, vorzugsweise 20.000 bis 40.000. Die freien Säuregruppen der Polymerisate werden ggf. mit Basen neutralisiert, vorzugsweise verwendet man wäßrige Natronlauge.

Die Prozentangaben in den Beispielen bedeuten Gew.-%. Der K-Wert der Polymerisate wurde nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Bd. 13, 58-64 und 71-74 (1932) in wäßriger Lösung bei einem pH-Wert von 7, einer Temperatur von 25°C und einer Polymerkonzentration des Natriumsalzes der Copolymerisate von einem Gew.-% bestimmt.

35 Beispiele

Herstellung der Ester

Ester 1

40

In einem 4-Liter fassenden Reaktor mit Dosiereinrichtungen wurden 2020 g Methylnpolyethylenglykol mit einer Molmasse von 1000, 0,3 g Phenothiazin, 711 g Methacrylsäure, 140 g Toluol und 67 g p-Toluolsulfonsäure unter Durchleiten von Stickstoff für 4 Stunden auf 120°C erhitzt und das Wasser im Wasserabscheider abgetrennt.

Die Säurezahl der Mischung betrug 125 mgKOH/g. Der Veresterungsgrad betrug 95 %.

Ester 2

5

In einem 4-Liter fassenden Reaktor mit Dosiereinrichtungen wurden 2020 g Methylpolyethylenglykol mit einer Molmasse von 1000, 0,3 g Phenothiazin, 711 g Methacrylsäure, 25 g p-Toluolsulfonsäure und 500 g Toluol unter Durchleiten von Stickstoff für 10 Stunden auf 10 130°C unter Rückflußsieden erhitzt. Das Azeotrop wurde kondensiert und in einem Wasserabscheider getrennt. Das Toluol wurde aus dem Wasserabscheider in den Reaktor zurückgeleitet, während das Wasser aus dem System entfernt wurde. Nach der Veresterung verblieb das Toluol in der Reaktionsmischung. Die Säurezahl der 15 Mischung betrug nach der Veresterung 109 mg KOH/g. Das Reaktionsgemisch enthielt 1 % unumgesetztes Methylpolyethylenglykol.

Beispiel 1

20

In einem 2-Liter fassenden Reaktor wurden bei 100°C innerhalb von 4 Stunden 900 g des Esters 1 und gleichzeitig 16 g 50 %ige wäßrige hypophosphorige Säure und 43 g tert.-Butylperoctoat unter ständigem Rühren zudosiert. Nach Beendigung der Polymerisation 25 wurde das Toluol abdestilliert, anschließend das Reaktionsgemisch abgekühlt, die Polymerschmelze mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von 60 Gew.-% verdünnt und durch Zugabe von 50 %iger wäßriger Natronlauge auf einen pH-Wert von 6,7 eingestellt. Die Viskosität der gebrauchsfertigen Polymerlösung betrug ca. 1300 mPas 30 bei 23°C. Das Molgewicht (Gewichtsmittel) des Copolymerisats betrug 49.000. Das Copolymerisat hatte einen K-Wert von 41.

Beispiele 2 bis 4

35 Analog dem Beispiel 1 wurden gemäß folgender Tabelle Polymerisationen des Esters 1 durchgeführt. Durch Verdünnen der Polymerschmelzen mit Wasser stellte man gebrauchsfertige 60 %ige wässrige Polymerlösungen her.

40 Tabelle 1

45		50 %ige wäßrige hypophosphorige Säure	Tert. Butylperoctoat [g]	Mw der Copolymerisate	K-Wert
	Beispiel 4	32 g	43	44.000	38

Beispiel 5	32 g	21	64.000	43
Beispiel 6	48 g	43	29.000	32

Beispiel 5

5
10
15
In einem 2-Liter fassenden Reaktor wurden bei 100°C innerhalb 4 Stunden 900 g des Esters 2 und gleichzeitig 48 g 50 %ige wäßrige hypophosphorige Säure und 43 g tert. Butylperoctoat zudosiert. Nach Beendigung der Polymerisation wurde das Toluol im Wasserstrahlvakuum bei 100°C abdestilliert, das Polymerisat mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von 60 Gew.-% verdünnt und durch Zugabe von 50 %iger wäßriger Natronlauge auf einen pH-Wert von 6,7 eingestellt. Die Viskosität der wäßrigen Polymerlösung betrug 1275 mPas bei 24°C. Das Copolymerisat hatte ein Molgewicht (Gewichtsmittel) von 22.000 und einen K-Wert von 26.

Beispiele 6 bis 10

20
25
Analog Beispiel 1 jedoch zusätzlich in Gegenwart der in Tabelle 2 angegebenen Regler wurden gemäß folgender Tabelle jeweils Polymerisationen des Esters 1 durchgeführt. Durch Verdünnen der Polymerschmelzen mit Wasser und Neutralisieren mit 50 %iger wäßriger Natronlauge stellte man gebrauchsfertige 60 %ige Polymerlösungen her.

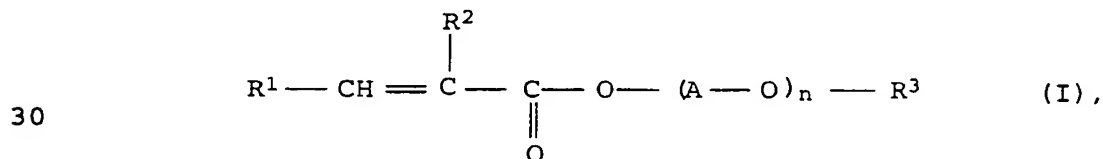
Tabelle 2

30		Regler	Tert. Butylperoctoat	Mw	K-Wert
	Beispiel 6	50 g 50 %ige wäßrige hypophosphorige Säure	43 g	34.000	32
35	Beispiel 7	32 g Mercaptoethanol	21 g	24.000	25
	Beispiel 8	48 g Mercapto- propionsäure	43 g	29.000	32
	Beispiel 9	30 g Dodecylmercaptan	35 g	20.000	25
40	Beispiel 10	40 g Trimethylphosphit	25 g	31.000	33

45
Die gebrauchsfertigen Polymerisatlösungen sind als Dispergiermittel geeignet, insbesondere als Verflüssiger für Beton.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Polymerisaten,
 5 die Polyalkylenglykoether-Seitenketten enthalten und Molmas-
 sen von 15 000 bis 65 000 haben, durch Lösungspolymerisation
 von Estern aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und
 einseitig endgruppenverschlossenen Polyalkylenglykolen ge-
 10 gegebenenfalls zusammen mit anderen Monomeren in mindestens einem
 Kohlenwasserstoff in Gegenwart von Radikale bildenden Polyme-
 risationsinitiatoren und gegebenenfalls Polymerisationsreg-
 lern bei Temperaturen bis zu 200°C, Entfernen des bei der Lö-
 sungspolymerisation verwendeten Lösemittels und Lösen der Po-
 15 lymerisate in Wasser zu 50 bis 80 gew.-%igen Lösungen, wobei
 man Säuregruppen enthaltende Polymerisate gegebenenfalls neu-
 tralisiert, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der
 Monomeren in den Kohlenwasserstoffen 70 bis 95 Gew.-% be-
 trägt.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
 Konzentration der Monomeren 80 bis 90 Gew.-% beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß
- 25 (a) Ester der Formel



in der

- 35 R^1, R^2 gleich oder verschieden sind und H oder CH_3 bedeu-
 ten
- A eine Alkylengruppe mit 2 bis 4 C-Atomen oder
 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ist,
- 40 R^3 für C_1 - bis C_{50} -Alkyl oder C_1 - bis C_{18} -Alkylphenyl
 steht und
- n eine Zahl von 2 bis 300 ist,
- 45 mit

- (b) mindestens einer monoethylenisch ungesättigten Carbon-
säure oder deren Salzen copolymerisiert.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man
5 die Monomeren (a) und (b) im Gewichtsverhältnis 98 : 2 bis
2 : 98 copolymerisiert.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man
10 (a) Acrylsäure- oder Methacrylsäureester von einseitig mit
C1- bis C4-Alkyl endgruppenverschlossenen Polyalkylengly-
kolen mit Molmassen von 200 bis 10.000
mit
15 (b) Acrylsäure und/oder Methacrylsäure copolymerisiert.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man
20 (a) Ester aus Methacrylsäure und Methylpolyethylenglykol mit
Molmassen von 350 bis 10.000
mit
25 (b) Methacrylsäure copolymerisiert.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man die Copolymerisation in Gegenwart von 0,1
30 bis 10 Gew.-% eines Polymerisationsreglers durchführt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man
als Polymerisationsregler Natriumhydrogensulfit, Natriumdi-
sulfit, Natriumthiosulfat, Natriumhypophosphit, phosphorige
35 Säure, Mercaptoethanol, Dodecylmercaptan, Mercaptopropions-
säure, Mercaptoessigsäure, Alkalimetallsalze der genannten
Säuren oder Mischungen der Polymerisationsregler einsetzt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekenn-
40 zeichnet, daß man die Säuregruppen der Polymerisate mit Basen
zumindest teilweise neutralisiert.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No

PCT/EP 00/11579

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F290/06 C08F220/28 C08F2/06 C04B24/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 712 359 A (AUSCHRA CLEMENS ET AL) 27 January 1998 (1998-01-27) examples	1-9
A	EP 0 753 488 A (SANDOZ LTD ;NIPPON CATALYTIC CHEM IND (JP)) 15 January 1997 (1997-01-15) cited in the application the whole document	1-9
A	EP 0 353 844 A (ICI PLC) 7 February 1990 (1990-02-07) page 18, line 5 - line 26	1-9
A	EP 0 567 214 A (ICI PLC) 27 October 1993 (1993-10-27) examples	1-9



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 February 2001

Date of mailing of the international search report

06/03/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pollio, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

national Application No

PCT/EP 00/11579

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5712359	A	27-01-1998	DE 4423358 A AT 179188 T DE 59505684 D EP 0691355 A JP 8048727 A	11-01-1996 15-05-1999 27-05-1999 10-01-1996 20-02-1996
EP 0753488	A	15-01-1997	AU 701940 B AU 6051696 A CA 2180989 A JP 9086990 A KR 247526 B SG 50742 A	11-02-1999 23-01-1997 14-01-1997 31-03-1997 15-03-2000 20-07-1998
EP 0353844	A	07-02-1990	AU 618101 B AU 3627189 A BR 8903308 A GB 2221224 A JP 2066198 A NZ 229481 A PT 91064 A US 4999091 A ZA 8904436 A ZW 7589 A	12-12-1991 11-01-1990 06-03-1990 31-01-1990 06-03-1990 26-02-1991 08-02-1990 12-03-1991 26-09-1990 14-02-1990
EP 0567214	A	27-10-1993	AT 152141 T AU 3705293 A BR 9301596 A CA 2092598 A,C CN 1077718 A,B DE 69310011 D DE 69310011 T ES 2100455 T JP 2113497 C JP 6100642 A JP 8019201 B KR 236021 B MX 9302274 A NZ 247206 A US 5349036 A ZW 4293 A	15-05-1997 28-10-1993 26-10-1993 22-10-1993 27-10-1993 28-05-1997 28-08-1997 16-06-1997 21-11-1996 12-04-1994 28-02-1996 15-12-1999 29-07-1994 22-12-1994 20-09-1994 15-12-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/11579

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F290/06 C08F220/28 C08F2/06 C04B24/26

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 712 359 A (AUSCHRA CLEMENS ET AL) 27. Januar 1998 (1998-01-27) Beispiele	1-9
A	EP 0 753 488 A (SANDOZ LTD ;NIPPON CATALYTIC CHEM IND (JP)) 15. Januar 1997 (1997-01-15) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-9
A	EP 0 353 844 A (ICI PLC) 7. Februar 1990 (1990-02-07) Seite 18, Zeile 5 - Zeile 26	1-9
A	EP 0 567 214 A (ICI PLC) 27. Oktober 1993 (1993-10-27) Beispiele	1-9

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. Februar 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/03/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Pollio, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/11579

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5712359 A	27-01-1998	DE 4423358 A	11-01-1996
		AT 179188 T	15-05-1999
		DE 59505684 D	27-05-1999
		EP 0691355 A	10-01-1996
		JP 8048727 A	20-02-1996
EP 0753488 A	15-01-1997	AU 701940 B	11-02-1999
		AU 6051696 A	23-01-1997
		CA 2180989 A	14-01-1997
		JP 9086990 A	31-03-1997
		KR 247526 B	15-03-2000
		SG 50742 A	20-07-1998
EP 0353844 A	07-02-1990	AU 618101 B	12-12-1991
		AU 3627189 A	11-01-1990
		BR 8903308 A	06-03-1990
		GB 2221224 A	31-01-1990
		JP 2066198 A	06-03-1990
		NZ 229481 A	26-02-1991
		PT 91064 A	08-02-1990
		US 4999091 A	12-03-1991
		ZA 8904436 A	26-09-1990
		ZW 7589 A	14-02-1990
EP 0567214 A	27-10-1993	AT 152141 T	15-05-1997
		AU 3705293 A	28-10-1993
		BR 9301596 A	26-10-1993
		CA 2092598 A,C	22-10-1993
		CN 1077718 A,B	27-10-1993
		DE 69310011 D	28-05-1997
		DE 69310011 T	28-08-1997
		ES 2100455 T	16-06-1997
		JP 2113497 C	21-11-1996
		JP 6100642 A	12-04-1994
		JP 8019201 B	28-02-1996
		KR 236021 B	15-12-1999
		MX 9302274 A	29-07-1994
		NZ 247206 A	22-12-1994
		US 5349036 A	20-09-1994
		ZW 4293 A	15-12-1993